

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-25131

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月27日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 C 4/02			C 0 3 C 4/02	
21/00	1 0 2		21/00	1 0 2 Z

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-201075

(22) 出願日 平成8年(1996) 7月10日

(71) 出願人 000006068

三ツ星ベルト株式会社

兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号

(72) 発明者 前田 義文

神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

(72) 発明者 後藤 和生

神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

(72) 発明者 山口 良雄

神戸市長田区浜添通4丁目1番21号 三ツ星ベルト株式会社内

(54) 【発明の名称】 青色透明ガラス着色剤組成物

(57) 【要約】

【課題】 長期間の保存が可能でかつ色調変化の少ない透明青色に着色することができるガラス着色剤組成物を提供する。

【解決手段】 ガラス表面を透明青色に着色するガラス着色剤組成物であり、該組成物が金の超微粒子に、少なくともTi-有機化合物、Si-有機化合物、Ag-有機化合物、バインダー樹脂と、有機溶剤を含んでいる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガラス表面を透明青色に着色するガラス着色剤組成物であり、該組成物が金の超微粒子に、少なくともTi-有機化合物、Si-有機化合物、Ag-有機化合物、バインダー樹脂と、有機溶剤を含んでいることを特徴とする青色透明ガラス着色剤組成物。

【請求項2】 上記Ag-有機化合物が金の超微粒子の金1モルに対して0.01～5モル添加されている請求項1記載の青色透明ガラス着色剤組成物。

【請求項3】 Ag-有機化合物が酢酸銀である請求項1または2記載の青色透明ガラス着色剤組成物。

【請求項4】 シリコンオイル、パラフィンオイル、そしてナフテンオイルから選ばれた少なくとも一種の消泡剤を含む請求項1記載の青色透明ガラス着色剤組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は青色透明ガラス着色剤組成物に係り、詳しくはガラス表面に青色透明な着色を可能にし、そして着色剤の長期保存を改善した青色透明ガラス着色剤組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ガラス基板の表面を着色する場合、ガラス粉と着色剤との混合物をガラス基板の表面に印刷して塗布した後、これを焼成して着色する方法がよく行われていた。この方法はガラス基板に自由に着色剤を塗布できるところからデザイン性に優れるが、ガラス粉の溶融界面において光の散乱があって光の平行透過率が80%以下になり、不透明な着色になって、透明な着色には不適當であった。

【0003】このため、ガラス基板に透明な着色を行うため、従来からいくつかの方法が改良されてきた。その一つの方法は、イオン交換法と呼ばれるものであり、AgやCuからなる特定の無機塩をガラス基板の表面に塗布した後、焼成し、ガラス基板の表面に付着した酸化物を洗浄していた。得られたガラス基板は、無機塩のAgやCuの超微粒子がガラス基板内へ浸透し、透明にコロイド発色させるものである。

【0004】また、他の方法は、染色高分子フィルムをガラス基板に張り合わせる方法、スパッタリング法を用いてガラス基板上に蒸着した金属の膜を作製する方法、有機金属化合物の大気中での焼き付けによってガラス基板上に金属酸化膜を形成する方法、あるいは原材料ガラスを着色する方法である。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、一般にイオン交換法は、元素種により超微粒子が生成しにくいものがあり、色の選択性に乏しい欠点があった。また、スパッタリング法では、膜の強度が期待できないこと、色調とパターン形成に制限があること、しかも装置が大型で大

ムの張り合わせ方法では、種々な色調とパターン形成が可能であるが、耐久性に欠けていた。また、有機金属化合物の焼き付け方法や原材料ガラスを着色する方法でも、パターン形成ができない問題があった。

【0006】今日のガラス着色において、意匠性は重要になっており、色調やパターン形成性に優れた方法が強く望まれている。最近の研究では、金の超微粒子を金属酸化物で固定することで種々な色調を提供し、かつスクリーン印刷を可能にすることで高いパターン形成性を有するガラス着色剤が報告されている。この方法によれば、従来の着色方法の問題点を改善し、意匠性に優れたガラスを得ることができた。例えば、青色に着色し耐久性に優れた着色膜は、金属酸化物としてチタンおよびシリコンの酸化物を選択することにより得ることができる。しかし、この青色透明着色剤は、長期間保存した場合、金の超微粒子が凝集し、結果としてガラス基板に印刷して焼成した後、色が薄くなって色調変化を起こす傾向があった。

【0007】本発明はこのような問題点を改善するものであり、長期間の保存が可能でかつ色調変化の少ない透明青色に着色することができるガラス着色剤組成物を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】即ち、本発明の特徴とするところは、ガラス表面を透明青色に着色するガラス着色剤組成物であり、該組成物が金の超微粒子に、少なくともTi-有機化合物、Si-有機化合物、Ag-有機化合物、バインダー樹脂と、有機溶剤を含んでいる青色透明ガラス着色剤組成物にある。また、本発明は、Ag-有機化合物が金の超微粒子の金1モルに対して0.01～5モル添加されている場合や、Ag-有機化合物が酢酸銀である場合や、シリコンオイル、パラフィンオイル、そしてナフテンオイルから選ばれた少なくとも一種の消泡剤を含む場合もある。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明で使用する金の超微粒子は、粒径が1～100nm、好ましくは1～50nmの金の超微粒子を高分子内に凝集させることなく分散させて得られたもの（複合物）、あるいは粒径1～100nm、好ましくは10nm以下の金の超微粒子をα-テレピネオール、トルエン等溶剤中に独立分散したものである。上記金の超微粒子は、金の微粒子のプラズモン共鳴吸収により赤色に発色する。

【0010】上記高分子複合物を得る場合においては、高分子層を熱力学的に非平衡化した状態に成形する必要がある。具体的には、（1）減圧下にある閉鎖した空間で原材料である高分子を熱分解して気化し、この気化物を固化することで得られた熱力学的に準安定構造を有する再生高分子を製造する熱分解法、（2）高分子を真空中で加熱して融解し蒸発させて基板の上に高分子層を固

化する真空蒸着方法、あるいは(3)高分子を融解温度以上で融解し、この状態のまま直ちに液体窒素等に投入して急冷し、基板の上に高分子層を付着させる融解急冷固化方法などがある。

【0011】上記熱分解法とは、投入した所定量の高分子を熱分解して気化した後、この気化物を加熱処理領域で再生高分子に凝集し、凝集しなかった気化物を冷却領域にてオイル状の低分子量物を凝集することにより、オイル状の低分子量物が混在しないペースト状の再生高分子を作製する方法である。

【0012】そのうち真空蒸着方法の場合には、通常の真空蒸着装置を使用して $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Torrの真空度、蒸着速度 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}/\text{分}$ 、好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}/\text{分}$ で、ガラス等の基板の上に高分子層を得ることができる。融解急冷固化方法では、高分子を融解し、該高分子固有の臨界冷却速度以上の速度で冷却して高分子層を得る。このようにして得られた高分子層は熱力学的に不安定な非平衡化した状態におかれ、時間の経過につれて平衡状態へ移行する。

【0013】ここで使用する高分子は、例えばナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン69、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリビニルアルコール、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、ポリスチレン(PS)、ポリカーボネート、ポリメチルメタクリレート等であって、分子凝集エネルギーとして 2000 cal/mol 以上有するものが好ましい。この高分子は、通常言われている結晶性高分子や非晶性高分子も含む。尚、分子凝集エネルギーについては、日本化学会編 化学便覧応用編(1974年発行)の第890頁に詳細に定義されている。

【0014】続いて、前記熱力学的に非平衡化した高分子層は、その表面に金の層を密着させる工程へと移される。この工程では真空蒸着装置によって金の層を高分子層に蒸着させるか、もしくは金箔を直接高分子層に密着させる等の方法で金の層を高分子層に積層させる。

【0015】上記金の層と高分子層とが密着した物を、高分子のガラス転移点以上、融点以下の温度で加熱して高分子層を安定状態へ移行させる。その結果、金は 100 nm 以下で、 $1 \sim 50 \text{ nm}$ の領域に粒子径分布の最大をもつ超微粒子となって高分子層内へ拡散浸透し、この状態は高分子層が完全に緩和するまで続き、高分子層に付着している金の層はその厚さも減少して最終的に無くなる。上記超微粒子は凝集することなく高分子層内に分布している。この場合、超微粒子の含有量は $0.01 \sim 80$ 重量%であるが、この含有量は高分子層の作製条件を変えたり、金の層の厚みを変えることによって調節ができる。

【0016】尚、本発明では、上記複合物の製造方法は、上記の方法だけでなく、例えば熔融気化法に属する気相法、沈殿法に属する液相法、固相法、分散法で貴金

属超微粒子を作製し、この超微粒子を溶液あるいは融液からなる高分子と機械的に混合する方法、あるいは高分子と貴金属とを同時に蒸発させ、気相中で混合する方法等がある。

【0017】得られた金の超微粒子を分散させた高分子は、メタクレゾール、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサン、ギ酸等の有機溶剤からなる溶媒に混合し溶解させ、超微粒子を均一に分散させた超微粒子分散ペーストにする。超微粒子は粒径が小さく高分子との相互作用が存在するためにペースト中で高分子との分離、沈殿および超微粒子同志の凝集が生じない。

【0018】また、金の超微粒子を溶剤中に独立分散させたものは、例えば特開平3-34211号公報に開示されているようなガス中蒸発法と呼ばれる方法によって製造される。即ち、チャンバ内にヘリウム不活性ガスを導入して上記金属を蒸発させ、不活性ガスとの衝突により冷却され凝縮して得られるが、この場合生成直後の粒子が孤立状態にある段階で α -テレピネオール等の有機溶剤の蒸気を導入して粒子表面の被覆を行っている。上記金の超微粒子の添加量は、目的とする透過率により選択することができ、特に制限されない。

【0019】また、Ti-有機化合物は、Ti(チタン)のエトキシド、プロポキシド等のアルコキシド類、アセチルアセトン塩、有機酸塩、各種錯塩等であり、具体的には、Ti-プロポキシド、Ti-アセチルアセトン塩、Ti-ステアレートが挙げられる。このTi-有機化合物は、着色膜の耐アルカリ性、耐水性を改善する効果があり、着色剤組成物中の有機溶剤に可溶でなければならない。添加量は金の超微粒子の金モル数に対して $0.5 \sim 10$ 倍モルであり、好ましくは $1 \sim 3$ モルである。この添加量の増加は、着色膜の色調を青化させる。

【0020】また、Si-有機化合物は、Si(シリコン)のエトキシド、プロポキシド等のアルコキシド類、アセチルアセトン塩、ポリオルガノシロキサン等であり、具体的には、Si-プロポキシド、Si-アセチルアセトン塩、ポリジメチルシロキサン、ポリフェニルメチルシロキサンが挙げられる。このSi-有機化合物は、着色膜の耐酸性、耐磨耗性を改善する効果があり、着色剤組成物中の有機溶剤に可溶でなければならない。添加量は金の超微粒子の金モル数に対して $0.5 \sim 10$ 倍モルであるが、本発明では青色着色を得るため、Ti-有機化合物の $0.01 \sim 0.5$ 倍モルが好ましい。尚、Ti-有機化合物は、着色膜の耐アルカリ性、耐水性を改善し、またSi-有機化合物は、着色膜の耐酸性、耐磨耗性を改善する。Ti-有機化合物とSi-有機化合物の両者を添加すれば、着色膜の耐久性が向上する。

【0021】Ag-有機化合物は、銀の有機酸塩、シアン酸塩、チオシアン酸塩等であり、具体的には酢酸銀、乳酸銀、シアン酸銀、チオシアン酸銀が挙げられる。こ

の Ag-有機化合物は、着色剤組成物中の有機溶剤に溶解、あるいは分解して溶解する。添加量は金の超微粒子の金モル数に対して 0.01~5 倍モルである。ただし、フロートガラスの錫面を着色する場合、銀コロイドが生成し黄色に発色するため、着色膜は緑色へと変化する。青色着色を維持するためには、Ag-有機化合物の添加量は金のモル数の 0.01~0.5 倍モルが好ましい。

【0022】また、本発明で使用するバインダー樹脂は、着色剤組成物の粘度を適度に維持してスクリーン印刷を可能にするものであり、また印刷基板上に塗布した着色剤組成物の膜の乾燥後の強度を保持する機能を有している。このバインダー樹脂は焼成時において低温で分解することが好ましいが、特に限定されるものではなく有機溶剤に可溶なものであればよい。

【0023】上記のバインダー樹脂としては、例えばニトロセルロース、エチルセルロース、酢酸セルロース、ブチルセルロース等のセルロース類、ナイロン 6、ナイロン 11、ナイロン 12 等のポリアミド類、メチルアクリレート等のアクリル類、ポリエチレンテレフタレート、ポリカプロラクトン等のポリエステル類、ポリオキシメチレン等のポリエーテル類、ポリカーボネート類、ポリスチレン、ポリブタジエン、ポリイソプレン等のポリビニル類等である。この添加量は印刷条件によって決定され、制限はない。尚、金の超微粒子と高分子の複合物を使用する場合には、高分子はこのバインダー樹脂と同じであってよい。

【0024】本発明で使用する有機溶剤は、金の超微粒子を凝集させないものであり、例えばメタクレゾール、カルビトール、ジメチルホルムアミド、ジメチルイミダゾリジノン、ターピノール、ジアセトンアルコール、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル等の高沸点溶剤である。この有機溶剤はバインダー樹脂あるいはバインダー樹脂や金の超微粒子を分散させた高分子を溶解するものあり、一種もしくは二種以上使用することができる。

【0025】そして、本発明で使用する消泡剤は、ポリジメチルシロキサンに代表されるシリコンオイル、ナフテンオイル、あるいはパラフィンオイルといった無極性オイルである。この消泡剤の添加量は、0.05~0.5 重量%である。また、上記消泡剤の分子量は、10~10,000 であり、分子量が 10 未満では着色剤の溶剤系に相溶しやすくなり、消泡性が低下する。また、分子量が 10,000 を超えると、微量の添加で消泡効果が得られるが、添加量が多くなると、着色膜のヘーズ率を増加させ、透明着色機能を低下させる。

【0026】上記着色剤組成物は、溶剤中に独立分散した金の超微粒子、Ti-有機化合物、Si-有機化合物、Ag-有機化合物、バインダー樹脂、そして消泡剤を有機溶剤に溶かしたものを良く攪拌してペースト状に

得ることができる。

【0027】このように作製されたペースト状の着色剤組成物は、例えばガラス板等の基板上にスクリーン印刷される。この印刷手順は、水平に置かれたスクリーン（例えば、ポリエステル平織物、255 メッシュ）の下に、数ミリメートルの間隔をもたせて印刷基板（ガラス）を設置する。このスクリーンの上に上記着色剤組成物をのせた後、スキージーを用いてスクリーン全面に着色剤組成物を広げる。この時には、スクリーンと印刷基板とは間隔を有している。続いて、スクリーンが印刷基板に接触する程度にスキージーでスクリーンを押さえ付けて移動させる。これで一回の印刷が終了し、以後これを繰り返す。

【0028】その後、印刷基板を 100~200°C の大気中に 10 分間放置して有機溶剤を除去して乾燥、あるいは密閉容器中で脱気しながら乾燥した後、300~800°C で数分間熱処理して焼成する。

【0029】

【作用】本発明の着色剤組成物では、金の超微粒子がプラズモン共鳴吸収によって約 530 nm の波長で赤色に発色するが、チタン酸化物との相互作用により鮮明な青色に発色し、シリコン酸化物との共存により耐久性が改善される。また、着色剤中に Ag-有機化合物が存在することで、金の超微粒子の凝集が避けられて着色剤を長期間保存することができ、長期間保存した着色剤を使用しても焼成した着色膜の光学特定の変化が小さい。

【0030】

【実施例】次に、本発明を具体的な実施例により更に詳細に説明する。

実施例 1~5、比較例 1~2

（再生高分子の作製）まず、高分子材料としてナイロン 11 のペレットを使用し、このペレット 90 g を原料貯蔵部に入れた。熱分解部の加熱部を予め $525 \pm 1^\circ\text{C}$ に加熱し、加熱処理領域の加熱部の温度を $180 \pm 5^\circ\text{C}$ に設置した。また、第 1 の冷却領域は 25°C の水で冷却され、第 2 の冷却領域は液体窒素で冷却した。そして、熱分解部、加熱処理領域、そして第 1 の冷却領域と第 2 の冷却領域内は、 $10^{-2} \sim 10^{-3} \text{ torr}$ 程度の減圧下に設定した。熱分解部に約 7 g のペレットを入れると、このペレットは気化し加熱処理領域で凝集し、更に第 1 の冷却領域と第 2 の冷却領域に液状のオイルが溜まった。原料貯蔵部のペレットが無くなるまで連続して繰り返した。所要時間は 1 時間 30 分であった。

【0031】加熱処理領域で回収した低分子量ナイロン 11 と、第 1 の冷却領域で回収したオイル状の低分子量物の分子量をゲル・パーミュエーション・クロマトグラフィー（waters 社製 600E）で測定したところ、それぞれ 619~633、250~350 であった。測定方法は、まず上記各試料をクロロホルムに溶かし、これを流速 1.0 ml/min 、温度 35°C でカ

ラム (ShodexGPCAC-801+AC-802) に入れ、検出器 (UV: 254nm) で測定した。

【0032】次いで、表1に示すように、加熱処理領域で得られた再生ナイロン11に、所定量のナイロン11ペレットと、メタクレゾールを添加し、混合してインクロールに2回通してペースト状にした。上記ペースト状の再生高分子を前述のスクリーン印刷によってガラス基板上に印刷し、80°Cで5分間乾燥し、厚さ5μmの膜を作製した。

【0033】(高分子複合物の作製) 上記膜を真空蒸着装置に設定し、金チップをハースに入れて電子ビームにより加熱融解して $10^{-4} \sim 10^{-6}$ Torrの真空度で蒸着を行って高分子層の上に金蒸着膜を付着させた。これを真空蒸着装置から取り出し、100°Cに保持した恒温槽中に10分間放置し、金微粒子を分散した高分子複合物を作製した。得られた高分子複合物とメタクレゾールとを重量比1:1で混合して、高分子複合物溶液を作*

*製した。

【0034】尚、実施例5と比較例2では、40重量%の金の超微粒子をα-テレピネオール中に分散させた分散液を使用した。

【0035】次に、表1に示す添加剤を配合して着色剤組成物を得た。この着色剤組成物を配合後1日及び30日放置した後、前述のスクリーン印刷によってフロートガラスの錫面に印刷し、これを120°Cにて10分間乾燥した。この試料を炉中で650°C、10分間焼成し、透明な着色膜をもつガラス基板を得た。着色剤組成物と着色膜の特性を表1に示す。尚、着色剤組成物の特性と着色膜の評価方法である光学特性としては、濁度計を使用し、着色膜のヘーズ率、透過率を測定した。また、色差計により、着色膜の色調を測定した。

【0036】

【表1】

(重量部)

	実 施 例						比 較 例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
金-ナイロン複合材料 金濃度 (40wt%)	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5	—	2.5	—
金微粒子分散液 金濃度 (40wt%)	—	—	—	—	—	2.5	—	2.5
Ti-スズアレート	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
ポリメチルメタクリレート	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
エチルセロース	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7	8.7
テレピネオール	78.4	78.5	78.5	78.1	77.6	78.4	78.5	78.5
酢酸銀	0.2	0.1	0.05	0.5	1.0	0.2	—	—
銀/金モル比	0.25	0.12	0.06	0.64	1.28	0.25	0	0
光学特性 配合後 1日								
透過率 (TT%)	35.0	34.5	35.4	33.2	32.5	35.8	34.4	34.8
ヘーズ率 (Hz%)	0.4	0.3	0.3	0.4	0.4	0.5	0.2	0.3
色調 L	60.3	59.7	60.2	60.2	59.4	61.8	59.9	60.0
a	-12.0	-11.1	-10.5	-14.5	-13.5	-11.3	-11.1	-11.5
b	-7.2	-9.2	-10.3	-1.8	7.0	-7.2	-10.4	-10.0
配合後 30日								
透過率 (TT%)	34.5	34.3	35.0	33.6	32.2	36.0	49.9	55.0
ヘーズ率 (Hz%)	0.3	0.3	0.2	0.3	0.3	0.4	4.2	4.7
色調 L	59.8	59.7	59.8	60.0	58.9	61.8	69.9	73.3
a	-11.8	-10.8	-10.8	-15.5	-13.9	-11.0	-9.8	-8.8
b	-7.6	-9.0	-10.0	-2.2	7.6	-7.0	-3.2	-2.1

【0037】この結果、実施例の着色剤組成物および着色膜は、比較例に比べて、配合後30日放置した後のヘ

ーズ率と透過率の増加も小さく、また色調変化も小さいことから経時安定性に優れていることが判る。

【 0 0 3 8 】

【発明の効果】以上のように本発明の着色剤組成物では、金の超微粒子に、少なくとも T i - 有機化合物、S i - 有機化合物、A g - 有機化合物、バインダー樹脂

と、有機溶剤を含んでいるために、金の超微粒子の凝集が避けられて着色剤を長期間保存することができ、また長期間保存した着色剤を使用しても焼成した着色膜の光学特定の変化が小さくて経時安定性に優れ、鮮明な青色に発色する効果がある。

【公報種別】特許法第 1 7 条の 2 の規定による補正の掲載
【部門区分】第 3 部門第 1 区分
【発行日】平成 1 1 年（1 9 9 9）8 月 3 日

【公開番号】特開平 1 0—2 5 1 3 1
【公開日】平成 1 0 年（1 9 9 8）1 月 2 7 日
【年通号数】公開特許公報 1 0—2 5 2
【出願番号】特願平 8—2 0 1 0 7 5
【国際特許分類第 6 版】

C03C 4/02
21/00 102

【F I】

C03C 4/02
21/00 102 Z

【手続補正書】

【提出日】平成 1 0 年 7 月 1 6 日

【手続補正 1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0 0 3 8

【補正方法】変更

【補正内容】

【0 0 3 8】

【発明の効果】以上のように本発明の着色剤組成物で

は、金の超微粒子に、少なくとも T i—有機化合物、S i—有機化合物、A g—有機化合物、バインダー樹脂と、有機溶剤を含んでいるために、金の超微粒子の凝集が避けられて着色剤を長期間保存することができ、また長期間保存した着色剤を使用しても焼成した着色膜の光学特性の変化が小さくて経時安定性に優れ、鮮明な青色に発色する効果がある。